

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

⑪ 1.567.609



BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt 153.590 - Paris.
- ②② Date de dépôt 31 mai. 1968, à 15 h 18 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 8 avril 1969.
- ④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 16 mai 1969 (n° 20).
- ⑤① Classification internationale C 08 g 17/00.
-
- ⑤④ Procédé de préparation de polyesters comme le polytéréphtalate d'éthylène glycol et produits obtenus.
-
- ⑦② Invention :
-
- ⑦① Déposant : Société dite : ALPINE CHEMISCHE AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en Autriche.
-
- Mandataire : Simonnot, Rinuy, Simonnot, Santarelli.
-
- ③① Priorité conventionnelle :
-
- ③② ③③ ③① *Demande de brevet additionnel déposée en Autriche le 2 juin 1967, n° A 5.144/67 et brevet le 29 septembre 1967, n° A 8.872/67 au nom de la demanderesse.*

La présente invention est relative à un procédé de préparation de polyesters présentant des propriétés améliorées, à l'aide de nouveaux catalyseurs. L'invention concerne également les polyesters ainsi obtenus et leur utilisation pour l'obtention de corps moulés. Dans la description qui suit, le terme "polyester" désigne également les copolyesters.

La préparation de polyesters à partir d'un ou de plusieurs acides aromatiques et/ou aliphatiques ou de leurs dérivés fonctionnels formant polyesters et de diols aliphatiques et/ou cycliques est connue.

10 Dans les polyesters les plus importants au point de vue technique, la majeure partie du composant acide est constituée par l'acide téréphtalique. On utilise par ailleurs, par exemple, l'acide isophtalique, l'acide 5-sulfoisophtalique, l'acide diphényldicarboxylique, l'acide diphénylsulfonedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique, l'acide adipique ou l'acide sébacique. Comme composant diol, on utilise surtout l'éthylèneglycol, et aussi le 1,4-butanediol, le 1,4-bis-(hydroxyéthyl)-cyclohexane et le 2,2 bis-(4'-β-hydroxyéthoxyphényl)-propane (éther de bisphénol-A-diglycol). On peut également condenser de petites quantités de composés rétifants, par exemple, des acides carboxyliques, des

20 alcools ou des phénols tri- ou polyvalents, des acides dicarboxyliques aliphatiques insaturés ou de l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique. Des produits typiques de ce genre et des procédés pour les faire sont décrits par exemple dans le brevet britannique 578.079, le brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.901.466, la demande de brevet allemand publiée 1.052.683

25 et le brevet français 1.438.863. Dans la plupart des cas, l'ester diméthylrique de l'acide dicarboxylique subit une transestérification à l'aide du glycol au cours d'une première étape de réaction. L'ester de diglycol obtenu subit ensuite une polycondensation pour former un polyester au cours d'une deuxième étape de réaction. On peut cependant aussi effectuer l'estérification directe de l'acide dicarboxylique libre à l'aide

30 du glycol et ensuite la polycondensation de l'ester de diglycol obtenu de cette façon. Dans la suite du présent mémoire, le terme "estérification" désigne soit une transestérification, soit une estérification directe ou encore une polycondensation.

35 Pour accélérer les réactions d'estérification, on met en oeuvre des catalyseurs. On a déjà proposé pour cela des métaux, des alliages de métaux et des composés des métaux et notamment l'antimoine, l'étain, le plomb et les métaux alcalino-terreux, les composés de ces métaux et les alliages d'antimoine et d'étain et ceux d'étain et de plomb. De

40 nombreux catalyseurs connus ne sont pas suffisamment actifs. D'autres sont, il est vrai, assez actifs mais les polyesters préparés avec ces catalyseurs sont colorés ou présentent une stabilité insuffisante à l'égard de la coloration et de la chaleur, en sorte qu'on se voit obligé d'ajouter au mélange des composés du phosphore ou d'autres stabilisateurs.

L'addition de ces composés influe défavorablement sur les autres propriétés du polyester, par exemple leurs propriétés mécaniques et électriques, et allonge, d'autre part, la plupart des réactions.

On a maintenant trouvé que des catalyseurs contenant (a) de l'antimoine, (b) de l'étain et/ou de plomb et (c) un métal alcalino-terreux ou plusieurs métaux alcalino-terreux offrent une activité catalytique remarquable tout en exerçant une influence très peu nuisible sur les propriétés des produits finals. Parmi ces catalyseurs, l'antimoine, l'étain et le plomb accélèrent considérablement la réaction de polycondensation tandis que les métaux alcalino-terreux favorisent principalement la réaction de transestérification. Ces catalyseurs peuvent contenir les métaux cités comme tels mélangés entre eux. On peut également mettre en oeuvre des alliages de deux ou de plusieurs de ces métaux. Enfin, on peut utiliser au lieu d'un ou plusieurs de ces métaux, leurs composés, de préférence ceux qui sont solubles dans un mono- ou polyalcool. Les alliages les plus intéressants sont, par exemple, ceux d'antimoine et de plomb ou ceux d'antimoine, plomb et calcium et les composés métalliques les plus intéressants sont les oxydes, hydroxydes, sels ou complexes, par exemple, le glycolate d'antimoine, l'oxyde de plomb, l'acétate de plomb, l'acétate de zinc, les oxydes de métaux alcalino-terreux et les sels des métaux alcalino-terreux et des acides formique, acétique ou d'autres acides monocarboxyliques. Les métaux ou leurs alliages peuvent être utilisés à l'état finement pulvérisés, par exemple en suspension dans du méthanol ou de l'éthylèneglycol ou bien aussi sous forme de tournures, grains ou fils. Les solutions sont particulièrement intéressantes, par exemple, les solutions dans un alcool mono- ou polyvalent qui participe ou non à la réaction, par exemple l'éthylèneglycol ou le méthanol ou un acide monocarboxylique tel que l'acide acétique.

On utilise en général, les nouveaux catalyseurs en quantités comprises entre environ 0,005 et 1 % en poids et particulièrement entre 0,01 et 0,10 % en poids par rapport à la quantité de tous les acides dicarboxyliques ou dérivés fonctionnels d'acide mis en oeuvre. Ils contiennent, de préférence, d'environ 20 à 80 % en poids d'antimoine, 10 à 70 % en poids de plomb et/ou d'étain et 5 à 60 % en poids d'un ou plusieurs métaux alcalino-terreux.

Les nouveaux catalyseurs ont une importance particulière pour la préparation de polyesters linéaires éventuellement légèrement ramifiés ou rétifés, à partir d'acides dicarboxyliques aromatiques, en particulier ceux dont le produit condensé contient plus de 85 % molaires d'acide téréphtalique, et de polyméthylèneglycol de formule $HO-(CH_2)_n-OH$, dans laquelle n désigne un nombre entier de 2 à 10, ou de 1,4-bis- γ -hydroxyméthyl- γ -cyclohexane, et principalement de polyéthylènetéréphtalate. Quel que soit le métal alcalino-terreux qu'on met en oeuvre comme constituant catalytique, les polyesters obtenus conviennent, de préférence,

pour l'obtention de fibres et filaments se prêtant au filage ou d'articles moulés par injection ou par extrusion. Ainsi, obtient-on à l'aide d'antimoine, d'étain ou de plomb et de magnésium des produits offrant une température de cristallisation relativement élevée (température correspondant à la vitesse de cristallisation maximale), cristallisant relativement lentement et manifestant une tendance à former une structure cristalline grossière, principalement sphérolitique. Quand on utilise comme catalyseur de l'antimoine, de l'étain ou du plomb et du calcium, du strontium ou du baryum, les produits obtenus offrent une température de cristallisation basse, cristallisent plus vite et ont une structure cristalline fine et uniforme.

La composition quantitative du catalyseur a également une influence certaine sur les propriétés du produit final. Convienent, ainsi, les catalyseurs constitués de 30 à 70 % en poids d'antimoine, 10 à 50 % en poids d'étain et/ou de plomb et 5 à 30 % en poids de magnésium pour la préparation de polyesters destinés à former des fibres, filaments et fils, tandis que les catalyseurs constitués de 30 à 70 % en poids d'antimoine, 10 à 40 % en poids d'étain et/ou de plomb et 10 à 60 % en poids de calcium, strontium ou baryum, conviennent surtout pour la préparation de polyesters destinés à former des articles moulés par injection et des articles moulés par extrusion.

La préparation du polyester se fait, par exemple, par chauffage d'un mélange d'ester diméthylque d'acide téréphtalique, éthylène-glycol et 0,1 % en poids d'un des nouveaux catalyseurs, sous une atmosphère d'azote et sous agitation. Ainsi, au cours de la première étape de la réaction, c'est-à-dire la transestérification, le méthanol et l'éthylène-glycol distillent à des températures atteignant environ 250°C sous pression normale. On effectue ensuite la polycondensation au cours d'une deuxième étape de réaction à des températures d'environ 240 à 300°C et, de préférence, de 265 à 280°C, et sous pression réduite. Les temps de réaction dépendent des poids moléculaires ou des viscosités intrinsèques qu'on désire donner au polymère. Ainsi, quand on désire préparer des fibres ou des filaments destinés au domaine des revêtements, textiles d'ameublement ou tissus non tissés, on peut utiliser le plus souvent des polyesters offrant une viscosité intrinsèque d'environ 0,70, tandis que lorsqu'on désire préparer des textiles techniques, en particulier, des câbles de renforcement des bandages pneumatiques, ou des pièces moulées par injection ou par extrusion, on peut utiliser des polyesters présentant une viscosité intrinsèque supérieure à 0,70 et, de préférence, supérieure à 0,80.

La masse de polyester fondu obtenue est pressée hors de l'appareil de polycondensation et est granulée ou morcelée de la façon ordinaire. La matière séchée, jusqu'à avoir une teneur en humidité inférieure à 0,02 % en poids, subit ensuite un traitement également selon

un procédé connu.

Au lieu de l'ester diméthylque de l'acide téréphtalique, on peut également mettre en oeuvre des esters de l'acide téréphtalique avec des alcool monovalents par exemple, comportant 2 à 4 atomes de carbone dans la molécule.

Les polyesters obtenus à l'aide d'un nouveau catalyseur peuvent être travaillés en mélange entre eux ou avec d'autres polyesters connus. On peut leur mélanger tous les ingrédients connus tels que colorants, pigments, charges, agents de dépolissage ou de délustrage ou bien produits de renforcement.

Il est vrai qu'on a déjà préparé des fibres, filaments et fils d'une part, et des articles moulés par extrusion ou par injection d'autre part, en utilisant des polyesters d'acide téréphtalique. Les nouveaux catalyseurs permettent, cependant, d'obtenir des polyesters présentant des propriétés particulièrement intéressantes, en particulier, une coloration claire, une remarquable stabilité à la coloration et à la chaleur et une faible teneur en groupes éther et en groupes carboxyle. Ainsi, on obtient des fibres, filaments et films incolores ou à peine colorés et très résistants à la chaleur. Grâce à leur structure bien agencée de façon uniforme et finement cristalline, les articles moulés par injection et par extrusion offrent des propriétés mécaniques remarquable, en particulier, lors du traitement des polyesters, quand la température du moule dépasse quelque peu, de 20 à 70°C, la température de durcissement. La température des moules est ainsi ajustée, de préférence, sur la température à laquelle la vitesse de cristallisation est maximale, ou légèrement au-dessus de cette température; ainsi, elle est d'environ 125 à 150°C (brevet britannique N° 609.795). Pour obtenir une structure fine et uniformément cristalline dans l'article moulé, on a également proposé d'autres mesures. Ainsi, on a proposé d'ajouter au mélange des polyoléfines ou bien des germes de cristallisation. Dans ce cas, il est essentiel que l'additif soit réparti de la façon la plus fine et la plus homogène dans le polyester, ce qui se fait le mieux par fusion dans un appareil d'extrusion et puis par extrudage, refroidissement et granulation. Ces opérations supplémentaires sont, cependant, non seulement difficiles et coûteuses mais provoquent une certaine transformation thermique et hydrolytique ainsi qu'une détérioration de la couleurs des polymères.

Dans les exemples qui suivent, les parties indiquées sont des parties en poids et les pour-cent sont des pour-cent en poids. Les températures sont indiquées en degrés Celcius. Pour mesurer les viscosités intrinsèques, on a utilisé des solutions de 0,5 g de polyester dans 100 ml d'un mélange en parties égales de phénol et de tétrachloréthane. La vitesse de cristallisation, la température de cristallisation (température de vitesse maximale de cristallisation) et les points

de fusion ont été déterminés sur des éprouvettes recuites et trempées en utilisant un calorimètre différentiel DSC-1 de la firme Perkin-Elmer.

Les polyesters préparés selon les indications des exemples 5, 6 et 12 à 20 ont été transformés en granules, ont été séchés jusqu'à ce que leur teneur en humidité fût inférieure à 0,02 %, de préférence à 0,01 %, et ont subi un traitement ultérieur dans une machine à injection pour former des gobelets.

Les gobelets se démoulaient facilement et présentaient une cristallisation complètement homogène (densité 1,38). Leur forme était stable et ils ne présentaient aucun retrait, même au cours d'un chauffage d'une demi-heure à l'air à 140°C. Leurs propriétés mécaniques étaient très bonnes.

Les polyesters préparés selon les indications des exemples 7 à 11 se prêtaient après séchage, de façon que leur teneur en humidité fût inférieure à 0,01 %, à un traitement approprié pour former des fibres ou des feuilles étirables à froid et offrant des propriétés mécaniques remarquables.

EXEMPLE 1

Un mélange de 200 parties d'ester diméthylrique d'acide té-réphthalique et de 160 parties d'éthylèneglycol est chauffé avec 0,1 partie d'un alliage pulvérisé de 40 % de calcium et 60 % d'antimoine avec 0,1 partie d'un alliage pulvérisé comportant 50 % d'antimoine et 50 % de plomb en l'absence d'oxygène de l'air et en l'absence d'humidité, sous agitation. Ensuite, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. Ensuite, on continue d'agiter à des températures de 265°C pendant 2 h 45 min. sous un vide de 0,45 à 0,50 mm de mercure.

Ensuite, sous pression atmosphérique, on introduit de l'azote pur et on prélève un échantillon du produit de réaction. Le polyester complètement incolore fond à 257-259°C et présente une viscosité intrinsèque de 0,64. La masse de polyester fondu continue de subir une agitation à 280°C, et on prélève de temps à autre des échantillons.

On obtient les valeurs suivantes de viscosité intrinsèque :

	0,64 après 15 minutes
35	0,63 après 30 minutes
	0,63 après 1 heure
	0,63 après 2 heures.

Il faut remarquer, outre la viscosité intrinsèque pratiquement inchangée, la remarquable stabilité de la coloration. Ainsi, le dernier échantillon est encore pratiquement incolore.

Pour la comparaison, on effectue une condensation de façon semblable en utilisant 0,2 partie d'un catalyseur de 80 % d'antimoine et 20 % de calcium. On obtient dans ce cas, une viscosité intrinsèque de 0,47 seulement, les temps de transestérification et de polycondensation étant aussi longs.

EXEMPLE 2

En procédant comme à l'exemple 1 mais en utilisant 0,1 partie d'un alliage pulvérisé de 50 % d'antimoine et 50 % de plomb avec 0,1 partie de tournure de calcium, on obtient un polyester incolore fondant à 258-260°C, ayant une viscosité intrinsèque de 0,69. La masse de polyester fondu est encore agitée davantage à 280°C et on prélève de temps à autre des échantillons. On obtient les valeurs suivantes de viscosité intrinsèque :

10 0,69 après 15 minutes
 0,69 après 30 minutes
 0,68 après 1 heure
 0,68 après 2 heures.

EXEMPLE 3

15 En procédant comme à l'exemple 1, mais en utilisant 0,2 partie d'un alliage pulvérisé de 40 % d'antimoine, 40 % de plomb et 20 % de calcium, on obtient un polyester incolore ayant un point de fusion de 257-259°C et une viscosité intrinsèque de 0,64. En agitant la masse de polyester fondu à 280°C sous une atmosphère d'azote, on obtient les valeurs suivantes de viscosité intrinsèque :

20 0,63 après 15 minutes
 0,63 après 30 minutes
 0,63 après 1 heure
 0,62 après 2 heures.

EXEMPLE 4

25 En procédant comme à l'exemple 1, mais en utilisant 0,1 partie d'un alliage pulvérisé de 60 % d'antimoine et 40 % de plomb et une solution de 0,1 partie de calcium dans 10 parties d'éthylèneglycol, on obtient un polyester incolore ayant un point de fusion de 257-260°C et une viscosité intrinsèque de 0,68. Lors d'un essai approprié, on obtient
30 les valeurs suivantes de viscosité intrinsèque :

 0,68 après 15 minutes
 0,67 après 30 minutes
 0,67 après 1 heure
 0,67 après 2 heures.

EXEMPLE 5

35 Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 2,91 parties d'un alliage pulvérisé de 35 % d'antimoine, 35 % de plomb et 30 % de calcium, en l'absence d'oxygène de l'air et en l'absence d'humidité, sous
40 agitation. Endéans 5 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 256°C. On continue ensuite d'agiter à des températures de 267-270°C pendant 6 heures sous un vide correspondant à 0,9-0,25 mm de mercure. Le polyester obtenu est blanc, a une viscosité intrinsèque de 0,72 et un point de fusion de 258°C. La température de cristallisation se situe à 132°C et la vitesse de cristallisation
45

exprimée par un rapport qu'on obtient à l'aide d'un diagramme de mesure calorimétrique différentiel, est de 3,00.

EXEMPLE 6

Un mélange de 5000 parties de téréphtalate de diméthyle et de 4000 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,25 partie de calcium ajouté sous la forme d'une solution dans 125 parties d'éthylèneglycol, et de 3,75 parties d'un alliage finement pulvérisé de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb sous une atmosphère d'azote pur et sous agitation. Endéans 4 h. 30, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 243°C. On continue ensuite d'agiter à 267-268°C sous un vide correspondant à 0,7-0,9 mm de mercure pendant 6 heures. Le polyester qu'on obtient est blanc et a une viscosité intrinsèque de 0,81 et un point de fusion de 256°C. La température de cristallisation est de 134°C et la vitesse de cristallisation est de 3,18. La densité du gobelet obtenu au cours de l'expérience est de 1,383.

EXEMPLE 7

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,14 partie d'un alliage pulvérisé de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb, dont le calibre des particules a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage, et de 0,076 partie de poudre de magnésium, en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. Endéans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et à 0,3-0,5 mm de mercure pendant 3 h. 30 min. Le polyester obtenu, incolore, a une viscosité intrinsèque de 0,77 et un point de fusion de 262°C. La température de cristallisation est de 164°C.

Dans le cas présent et dans les autres cas qui restent à décrire, la température des particules des métaux et alliages de métaux utilisés peut atteindre environ 200 μ .

EXEMPLE 8

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,52 partie d'un alliage de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb sous la forme d'une solution obtenue par chauffage de l'alliage en laissant entrer de l'air dans de l'éthylèneglycol, et de 0,19 partie de magnésium sous la forme d'une solution du métal dans de l'éthylèneglycol en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. Endéans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et à 0,3-0,5 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester incolore obtenu de cette façon a une viscosité intrinsèque de 0,91 et un point de fusion de 258°C. La température de cristallisation est de 168°C.

EXEMPLE 9

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et

de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 0,76 parties d'un alliage pulvérisé de 45 % d'antimoine et de 55 % d'étain dont le calibre des particules a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage, et de 0,076 partie de magnésium sous la forme d'une solution du métal dans l'éthylèneglycol en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. En-
15 déans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et à 0,3-0,5 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,80 et un point de fusion de
10 259°C. La température de cristallisation est de 167°C.

EXEMPLE 10

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 0,90 partie de trioxyde d'antimoine, 0,40 partie d'oxyde de plomb et 0,12 partie
15 d'oxyde de magnésium en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. Endéans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et à 0,3-0,5 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester incolore obtenu de cette façon a une viscosité intrinsèque de 0,85 et un point de
20 fusion de 258°C. La température de cristallisation est de 165°C.

EXEMPLE 11

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,15 partie d'un alliage pulvérisé de 80 % d'antimoine et de 20 % de plomb, dont le
25 calibre des particules a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage, et de 0,19 partie de poudre de magnésium en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. Enléans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des température atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et sous 0,3 à 0,5 mm de mercure pendant 3 h. 30 min.
30 Le polyester incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,75 et un point de fusion de 260°C. La température de cristallisation est de 167°C.

EXEMPLE 12

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et
35 de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,14 partie d'un alliage pulvérisé de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb, dont le calibre des particules a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage, et de 1,14 partie de strontium sous la forme d'une solution du métal dans de l'éthylèneglycol en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. En
40 déans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 6 h. 30 min. Le polyester incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,94 et un point de fusion de 259°C. La température de cristallisation est de 137°C.

EXEMPLE 13

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,52 partie d'un alliage pulvérisé de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb, dont le calibre des particules a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage, et de 1,14 partie de baryum sous la forme d'une solution du métal dans de l'éthylèneglycol en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. Endéans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277 °C et sous un vide correspondant à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,93 et un point de fusion de 258°C. La température de cristallisation est de 134°C.

EXEMPLE 14

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,14 partie d'un alliage de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb sous la forme d'une solution qui a été obtenue par chauffage de l'alliage en laissant entrer de l'air dans de l'éthylèneglycol, et de 0,38 parties de calcium sous la forme d'une solution du métal dans de l'éthylèneglycol en l'absence de l'oxygène de l'air et sous agitation. Endéans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,96 et un point de fusion de 258°C. La température de cristallisation est de 144°C.

EXEMPLE 15

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylène glycol est chauffé en présence de 1,52 partie d'un mélange de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb sous la forme d'une solution qui a été obtenue par chauffage de l'alliage en laissant entrer de l'air dans de l'éthylène glycol, et de 0,76 partie de baryum sous la forme d'une solution du métal dans de l'éthylèneglycol, en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. Endéans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et sous un vide correspondant à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester obtenu incolore a une viscosité intrinsèque de 0,91 et un point de fusion de 259°C. La température de cristallisation est de 142°C.

EXEMPLE 16

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 0,95 partie d'un alliage pulvérisé de 60 % d'antimoine et de 40 % d'étain, dont le calibre des particule a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage, et de

0,76 partie de calcium sous la forme d'une solution du métal dans de l'éthylèneglycol en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. En-
déans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des tem-
pératures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C
5 et à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester obtenu
incolore a une viscosité intrinsèque de 0,90 et un point de fusion de
257°C. La température de cristallisation est de 138°C.

EXEMPLE 17

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et
10 de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,26 partie
de trioxyde d'antimoine, de 0,72 partie d'acétate de plomb et de 2,7
parties d'acétate de calcium en l'absence d'oxygène de l'air et sous agi-
tation. Enléans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent
à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à
15 274-277°C et à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester
incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,88 et un point de fusion
de 256°C. La température de cristallisation est de 136°C.

EXEMPLE 18

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et
20 de 3100 parties d'éthylène glycol est chauffé en présence de 0,63 par-
tie de trioxyde d'antimoine, de 0,65 partie d'oxyde d'étain-(II) et de
3 parties d'acétate de calcium en l'absence d'oxygène de l'air et sous
agitation. Enléans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol dis-
tillent à des températures de 250°C. On continue ensuite d'agiter à
25 274-277°C et à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 6 heures. Le polyester
incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,89 et un point de fu-
sion de 258°C. La température de cristallisation est de 141°C.

EXEMPLE 19

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle et
30 de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,7 partie
d'antimoine, de 0,9 partie d'acétate de plomb et de 1 partie d'acétate
de baryum en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. Endéans
4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des tempé-
ratures de 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et à 0,3-
35 0,6 mm de mercure pendant 6 heures. Le polyester incolore obtenu a une
viscosité intrinsèque de 0,92 et un point de fusion de 255°C. La tem-
pérature de cristallisation est de 143°C.

EXEMPLE 20

Un mélange de 3380 parties de téréphtalate de diméthyle et
40 de 3100 parties d'éthylèneglycol est chauffé en présence de 1,52 partie
d'un alliage pulvérisé de 80 % d'antimoine et de 20 % de plomb, dont le
calibre des particule a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage, et de
0,38 partie de calcium sous la forme d'une solution du métal dans de
l'éthylèneglycol en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. En-

déans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à 274-277°C et à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,93 et un point de fusion de .
5 257°C. La température de cristallisation est de 143°C.

EXEMPLE 21

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle, de 3100 parties d'éthylèneglycol et de 158 parties de bisphénol-A-diglycol-
10 éther est chauffé en présence de 1,52 partie d'un alliage pulvérisé de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb, dont le calibre des particules a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage (le calibre des particules du catalyseur peut également être ajusté jusqu'à 200 μ d'une façon semblable) et de 1,14 partie de calcium sous la forme d'une solution du métal dans l'éthylèneglycol en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. En-
15 déans 4 heures, du méthanol et de l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à des températures de 274-277°C et sous un vide correspondant à 0,3-0,5 mm de mercure pendant 5 h. 30 min. Le polyester incolore obtenu a une viscosité intrinsèque de 0,88 et un point de fusion de 251°C. La température de
20 cristallisation est de 142°C. Le produit granulé séché de façon que sa teneur en humidité soit de 0,01 % au maximum subit encore un traitement dans une machine à mouler par injection normale pour former des gobelets (température du moule : 145°C). Les gobelets se démoulent facilement et sort complètement cristallisés de façon homogène. Leur forme
25 est stable et ils ne présentent aucune contraction même lorsqu'on les chauffe pendant une demi-heure à l'air à 140°C.

EXEMPLE 22

Un mélange de 3880 parties de téréphtalate de diméthyle, de 3100 parties d'éthylène glycol, de 632 parties de bisphénol-A-diglycol-
30 éther et de 2,72 parties de pentaérythrite est chauffé en présence de 1,14 parties d'un alliage pulvérisé de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb dont le calibre des particules a été ajusté à moins de 25 μ par tamisage (le calibre des particules de catalyseur peut être ajusté jusqu'à 200 μ d'une façon semblable) et de 0,38 parties de poudre de magné-
35 sium en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. Endéans 4 heures, le méthanol et l'éthylèneglycol distillent à des températures atteignant 250°C. On continue ensuite d'agiter à des températures de 274-277°C et sous un vide correspondant à 0,3-0,6 mm de mercure pendant 4 h. 30 min. Le polyester incolore qu'on obtient a une viscosité in-
40 trinsèque de 0,76 et un point de fusion de 235°C. La température de cristallisation est de 172°C. Le produit granulé séché de façon que sa teneur en eau soit inférieure à 0,01 % se laisse traiter pour former des fibres ou des feuilles étirables à froid présentant des propriétés mécaniques remarquables.

EXEMPLE 23

Un mélange de 400 parties de téréphtalate de diméthyle et de 650 parties de 1,4-cyclohexanediméthanol est chauffé en présence de 0,1 partie d'un alliage pulvérisé de 60 % d'antimoine et de 40 % de plomb, dont le calibre des particules a été ajusté à moins de 25 μ par 5 tamisage (le calibre des particule de l'alliage peut également être ajusté jusqu'à environ 200 μ de façon semblable) et de 0,1 partie de calcium sous la forme d'une solution du métal dans de l'éthylèneglycol en l'absence d'oxygène de l'air et sous agitation. On distille d'abord du méthanol et puis, lorsque la température monte à environ 260-280°C, 10 du cyclohexane, enfin, on effectue la polycondensation à des températures de 295-305°C et sous un vide correspondant à 0,3-0,5 mm de mercure. Après 5 heures, on obtient un polyester dont le point de fusion est de 285 à 289°C et la viscosité intrinsèque est de 0,70, se prêtant à la formation d'articles moulés de forme stable, cristallisés, en opérant 15 par injection.

EXEMPLE 24

De façon semblable, et en adoptant une technique similaire, on effectue la polycondensation d'un mélange de 400 parties de téréphtalate de diméthyle et de 650 parties de 1,4-bis-[hydroxyméthyl]-cyclo- 20 hexane en présence de 0,1 partie d'un alliage pulvérisé de 80 % d'antimoine et de 20 % de plomb et de 0,05 partie de magnésium sous la forme d'une solution du métal dans l'éthylèneglycol. On obtient un polyester qui fond à 287-289°C et se laisse traiter pour former des fibres et des films ou pellicules.

RESUME

La présente invention a pour objet:

A - Un procédé de préparation de polyesters à partir d'un ou plusieurs acides dicarboxyliques aromatiques et/ou aliphatiques ou de leurs dérivés fonctionnels formant des polyesters, et de diols aliphatiques ou cycliques et, le cas échéant, d'autres composés formant polyesters par chauffage des composants la présence de métaux, d'alliages de métaux ou de composés de métaux servant de catalyseurs, ce procédé étant caractérisé par les points suivants puis séparément ou en combinaisons:

1.- Le catalyseur contient a) de l'antimoine, b) de l'étain et/ou du plomb, et c) un ou plusieurs métaux alcalino-terreux.

2.- On met en oeuvre le catalyseur en quantités comprises entre environ 0,005 et 1 % en poids et, en particulier, entre 0,01 et 0,10 % en poids par rapport à la quantité mise en oeuvre de tous les acides dicarboxyliques ou de leurs dérivés fonctionnels.

3.- Le catalyseur contient 20 à 80 % en poids d'antimoine, 10 à 70 % en poids d'étain et/ou de plomb et 5 à 60 % en poids d'un ou plusieurs métaux alcalino-terreux.

4.- On utilise un catalyseur contenant 30 à 70 % en poids d'antimoine, 10 à 50 % d'étain et/ou de plomb et 5 à 30 % en poids de magnésium, et on traite le polyester obtenu de façon à obtenir des fibres, des filaments ou des films ou pellicules.

5.- On utilise un catalyseur qui contient 30 à 70 % en poids d'antimoine, 10 à 40 % en poids d'étain et/ou de plomb et 10 à 60 % en poids de calcium, strontium ou de baryum, et on traite le polyester obtenu de façon à former des articles en procédant au moulage par injection ou par extrusion.

6.- Les différents métaux constituant le catalyseur sont présent sous forme métallique, sous forme d'alliages ou de composés, comme les oxydes, hydroxydes, sels et complexes.

7.- On forme des polyesters contenant comme composants acides, au moins 85 % molaires d'éthylène glycol et/ou de 1,4-bis- α -hydroxyméthyl-7-cyclohexane dans le produit condensé.

8.- On prépare du téréphtalate de polyéthylène.

B - A titre de produits industriels nouveaux, les polyesters préparés par l'un quelconque des procédés définis sous A.